

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 673 670 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95104138.3**

51 Int. Cl.⁶: **B01D 53/73, C22B 7/02**

22 Anmeldetag: **21.03.95**

30 Priorität: **25.03.94 DE 4410473**
05.05.94 DE 4415947

71 Anmelder: **THERMOSELECT**
AKTIENGESELLSCHAFT
Meierhofstrasse 2
FL-9490 Vaduz (LI)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.09.95 Patentblatt 95/39

72 Erfinder: **Kiss, Günter H.**
Via Rivaplana 18
CH-6648 Minusio (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE

74 Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner**
Mozartstrasse 17
D-80336 München (DE)

54 **Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung metallhaltiger Abscheidungen aus der Gasreinigung bei der thermischen Abfallbehandlung.**

57 Es wird ein Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung metallhaltiger Abscheidungen aus der Gasreinigung bei der thermischen Abfallbehandlung beschrieben. Aufbereitet werden danach die metallhaltigen wäßrigen Niederschläge und Metallschlämme, die bei solchen Verfahren als Reinigungssumpf anfallen.

Die Abscheidungen werden zunächst einer Naßwäsche unterzogen und nachfolgend einem Trockenvorgang. Der vorbehandelte Metallsumpf wird gegebenenfalls nach Zwischenlagerung mittels Methoden der Hydrometallurgie selektiv durch Ionenaustausch, Elektrolyse und/oder Metallionenextraktion aufbereitet.

EP 0 673 670 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung metallhaltiger Abscheidungen aus der Gasreinigung bei der thermischen Abfallbehandlung, die als metallhaltige wäßrige Niederschläge, Metallschlämme oder dergleichen Reinigungssumpf anfallen.

Bei der thermischen Müllverwertung entweichen die im Müll enthaltenen Metallverbindungen, deren Siedepunkt unter der Prozeßtemperatur liegt, zusammen mit den gasförmigen Produkten und gelangen so in die nachgeschaltete Gasreinigung. In der Gasreinigung und -kühlung werden die Metallverbindungen durch Kondensation und Fällung separiert, wobei ein wäßriger Schwermetallhydroxid- bzw. -sulfidschlamm anfällt. Auf Grund der relativ geringen Mengen von ca. 8 kg Reinigungssumpf pro Tonne Müll, der Heterogenität dieser Schlammmzusammensetzung, der relativ leicht, d.h. bei niedrigen Temperaturen verdunstenden Schwermetallkomponenten (z.B. Quecksilber) und der Inhaltsstoffe, die Chlorionen oder dergleichen die Verhüttung beeinträchtigende Komponenten enthalten, erschien eine wirtschaftliche Verwertung des Metallsumpfes bisher nicht sinnvoll und nicht möglich. Diese Schlämme sind hochtoxisch und darüber hinaus chemisch instabil, so daß sie in verschlossenen Fässern oder sonstigen Gebinden als Giftmüll deponiert werden mußten.

Um die chemische Instabilität und die Umweltbelastung dieser Stoffe zu reduzieren, werden verschiedene Verfahren, wie z.B. Zementierung, Keramisierung und Verglasung, vorgeschlagen. Der Vorteil dieser Verfahren besteht darin, daß ihre Lagerfähigkeit verbessert wird. Eine Verwertbarkeit der Metallkomponenten konnte jedoch bisher nicht erreicht werden. Der Metallinhalt dieser Stoffe ist somit verloren. Die Zugabe von Stabilisatoren, wie z.B. Zement, Glas und Ton, führt dazu, daß das zu deponierende Volumen wesentlich vergrößert wird. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß bei thermischer Behandlung der Schlämme toxische Substanzen mit einem niedrigen Siedepunkt und Schwermetalle, die bereits bei Umgebungstemperatur zumindest teilweise verdunsten, wie z.B. Quecksilber, unkontrolliert freigesetzt werden.

Die Lagerung der im Zement eingegossenen Schwermetalle in offenen Deponien ist bedenklich, da eine langfristige Eluatbeständigkeit einzementierter Schwermetallverbindungen nicht gegeben ist und somit die Gefahr besteht, daß die ausgewaschenen Schwermetallkomponenten zu einer Grundwasserverseuchung führen können. Auch bei der Verglasung wird nur eine über längere Zeit auslösbare Einbindung der Schwermetalle erreicht. Durch Rißbildung in der Verglasung können Schwermetalle freigesetzt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu

entwickeln, mit dem zumindest wirtschaftlich interessante Komponenten des Metallschlammes einer metallurgischen Verwertung zugeführt werden können, wobei nicht nur die Recycling-Rate verschiedener Metalle verbessert, sondern durch Eliminierung toxischer Substanzen auch die Umweltbelastung durch den verbliebenen Rest herabgesetzt werden soll, bei gleichzeitiger Verringerung des Volumens der zu deponierenden Reststoffe.

Die Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 1 angegebenen Merkmale erreicht. Die Unteransprüche zeigen Weiterentwicklungen dieser Aufgabenlösung.

Dadurch, daß die Schlämme zunächst einer Naßwäsche unterzogen werden, werden gröbere Verunreinigungen entfernt, die die nachfolgenden Verfahrensstufen beeinträchtigen könnten.

Die Schwermetallschlämme werden zunächst getrocknet und Metallkomponenten, die bei Umgebungstemperatur verdunsten, wie z.B. Quecksilber, zusammen mit dem Wasserdampf kontrolliert abgezogen. Hierdurch ergibt sich bei einfachstem Verfahrensablauf zunächst eine besonders günstige Vortrennung und Volumenreduzierung. Durch eine gezielte Kühlung kondensiert der Wasserdampf zusammen mit den leicht flüchtigen Schwermetallen, die damit einfach separiert und getrennt weiterbehandelt werden können.

Falls anschließend der so vorbehandelte Metallsumpf gegebenenfalls nach Zwischenlagerung mittels an sich bekannter Methoden der Hydrometallurgie erneut in Lösung gebracht wird, lassen sich durch Ionenaustausch, Elektrolyse und/oder Metallionenextraktion reine Metalle oder Metallverbindungen selektiv zurückgewinnen. Die Menge der Rückstände wird reduziert, und die Toxizität der Rückstände wird vermindert.

Nunmehr können in vorteilhafter Weise alle während der gesamten Aufbereitung anfallenden Gase, nachdem ihnen die flüchtigen Metallbestandteile entzogen wurden, einer Hochtemperaturstufe, die wiederum vorteilhaft Bestandteil der thermischen Abfallbehandlungsanlage ist, zugeführt werden. In der Hochtemperaturstufe können die Gase entgiftet und anschließend problemlos entsorgt werden, so daß das erfindungsgemäße Verfahren bezüglich der Gasphase emissionsfrei von Schwermetallen ist.

Bei der Hydrometallurgie freigesetzter Schwefelwasserstoff kann alternativ zur Hochtemperaturentsorgung durch Oxidation in Schwefel oder Sulfationen umgewandelt und so direkt einer Wiederverwendung zugeführt werden.

Thermische Abfallbehandlungsanlagen liefern Überschußenergie, die in Form von Abwärme, häufig auch noch als elektrische Energie, zur Verfügung steht. Somit kann der für den Aufbereitungs-

prozeß erforderliche Energiebedarf ohne Zusatz- bzw. Fremd-Energie gedeckt werden.

Wird bei der selektiven hydrometallurgischen Aufbereitung die Abtrennung von in Lösung vorliegenden Chlorionen oder dergleichen Anionen und in dem Metallsumpf dispergierten Fällungsprodukten, wie Metallhydroxide, -sulfide und -karbonate, durch Zugabe von Flotationsmitteln verbessert und beschleunigt, so läßt sich die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens noch deutlich steigern.

Das Reinigungswasser der Naßwäsche des Metallsumpfes kann zusammen mit dem beim Trocknungsprozeß anfallenden Brüden dem Abwasserkreislauf der Gaswäsche wieder zugeführt werden. Auf diese Weise kann das Verfahren auch bezüglich des Abwassers umweltneutral gefahren werden.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens kann dadurch erzielt werden, daß die gereinigten und getrockneten Metallverbindungen vor der hydrometallurgischen Aufbereitung mit einem geeigneten Bindemittel, das den anschließenden Verhüttungsprozeß nicht beeinträchtigt, vermischt und zu verhüttungsfähigen Pellets od.dgl. gepreßt werden. Eine Zwischenlagerung aus Gründen des gesteuerten Produktionsablaufes oder ein gegebenenfalls notwendig werdender Transport wird durch diese Maßnahme vereinfacht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung und Verwertung metallhaltiger Abscheidungen aus der Gasreinigung bei der thermischen Abfallbehandlung, die als metallhaltige wäßrige Niederschläge, Metallschlämme oder dergleichen Reinigungsumpf anfallen,

a) bei dem die Abscheidungen zunächst einer Naßwäsche unterzogen werden,

b) nachfolgend in einem Trockenvorgang Feuchtigkeit und bei niederen Temperaturen flüchtige Metalle separiert werden, wobei die flüchtigen Metalle wie Quecksilber aus der Gasphase durch Kondensation rückgewonnen werden,

c) anschließend der so vorbehandelte Metallsumpf gegebenenfalls nach Zwischenlagerung mittels an sich bekannter Methoden der Hydrometallurgie erneut in Lösung gebracht wird, um selektiv durch Ionenaustausch, Elektrolyse und/oder Metallionenextraktion zu reinen Metallen oder Metallverbindungen aufbereitet zu werden,

d) und bei dem schließlich alle während der gesamten Aufbereitung anfallenden Gase, nachdem ihnen die flüchtigen Metallbestandteile entzogen wurden, einer Hochtem-

peraturstufe zugeführt, entgiftet und entsorgt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Hydrometallurgie freigesetzten Schwefelwasserstoffe durch Oxidation in Schwefel oder Sulfationen umgewandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der für den Aufbereitungsprozeß erforderliche Energiebedarf durch die bei der thermischen Abfallbehandlung anfallende Überschußenergie aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die selektive hydrometallurgische Aufbereitung die Abtrennung von in Lösung vorliegenden Chlorionen oder dergleichen Anionen und in dem Metallsumpf dispergierten Fällungsprodukten wie Metallhydroxide, -sulfide und -karbonate durch Zugabe von Flotationsmitteln verbessert und beschleunigt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungswasser der Naßwäsche des Metallsumpfes zusammen mit dem beim Trocknungsprozeß anfallenden Brüden dem Abwasserkreislauf der Gaswäsche wieder zugeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Sumpf vor der hydrometallurgischen Aufbereitung transport- und zwischenlagerungsfähig unter Zugabe von Bindemitteln pelletiert wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 324 454 (SIEMENS) * Anspruch 1 *	1	B01D53/73 C22B7/02

A	EP-A-0 362 125 (GEBRÜDER SULZER) * Anspruch 1 *	1	

A	EP-A-0 482 335 (VON ROLL) * Anspruch 1 *	1	

A	FR-A-2 547 210 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) * Anspruch 1 *	1	

A	DE-C-36 14 814 (KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE) * Anspruch 1 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D C22B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 22.Mai 1995	Prüfer Sutor, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	